



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C11D 3/08, 3/16, 3/37	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/20268 (43) Date de publication internationale: 4 juillet 1996 (04.07.96)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/01583 (22) Date de dépôt international: 1er décembre 1995 (01.12.95) (30) Données relatives à la priorité: 94/15552 23 décembre 1994 (23.12.94) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CUIF, Jean-Pierre [FR/FR]; 19, rue Commines, F-75003 Paris (FR). JOUBERT, Daniel [FR/FR]; 26, hameau du Bois-du-Luddé, F-60500 Vineuil-Saint-Firmin (FR). (74) Mandataire: FABRE, Madeleine-France; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).		(81) Etats désignés: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: NON-CORROSIVE, GLASS AND TABLEWARE-PROTECTIVE ALKALINE AGENT AND DETERGENT COMPOSITION CONTAINING SAME (54) Titre: AGENT ALCALIN NON CORROSIF PROTECTEUR DU VERRE ET DE LA VAISSELLE ET COMPOSITION DETERGENTE CONTENANT LEDIT AGENT ALCALIN (57) Abstract A non-corrosive, glass and tableware-protective alkaline agent, comprising at least one silicon polymer of a silicated organomineral copolymer obtained by the condensation polymerisation of an alkali metal silicate and an organic silicon compound selected from alkaline siliconates, condensates thereof, and alkoxysilanes. A detergent composition containing said alkaline agent is described, in particular for use in dish washers. (57) Abrégé Agent alcalin non corrosif protecteur du verre et de la vaisselle constitué d'au moins un polymère silicié à base d'un copolymère silicaté organominéral susceptible d'être obtenu par polymérisation par condensation d'un silicate de métal alcalin et d'un composé organique du silicium choisi parmi les siliconates alcalins, les condensats desdits siliconates et les alcoxysilanes. Composition détergente contenant ledit agent alcalin, notamment pour le lavage en lave-vaisselle.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LJ	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

AGENT ALCALIN NON CORROSIF PROTECTEUR DU VERRE ET DE LA VAISSELLE ET COMPOSITION DETERGENTE CONTENANT LEDIT AGENT ALCALIN

La présente invention a pour objet un agent alcalin non corrosif protecteur du verre et de la vaisselle constitué d'un copolymère silicaté organominéral, son utilisation dans les compositions détergentes notamment pour le lavage du verre et de la vaisselle en lave-vaisselle, ainsi que les compositions détergentes à base dudit copolymère silicaté organominéral, notamment pour le lavage du verre et de la vaisselle en lave-vaisselle.

Les silicates de métaux alcalins, notamment les silicates de sodium sont largement utilisés dans les compositions détergentes pour lave-vaisselle. Ils apportent un effet tampon, le pouvoir détergent et l'action dispersante dans le bain lessiviel.

Les métasilicates (rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ égal à 1 où M représente un métal alcalin) ont particulièrement été employés dans les lessives pour lave-vaisselle en raison de leur pouvoir détergent élevé. Cependant, ces produits de forte alcalinité présentaient l'inconvénient de détériorer la surface du verre. Par conséquent, il apparaissait, après un certain nombre de lavages avec cette lessive, un dépoli du verre, des irisations colorées, des stries blanches ou encore un voile blanchâtre continu sur le verre. Ils ont été progressivement remplacés par les disilicates (rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ égal à 2) qui présentent les avantages des silicates alcalins énumérés précédemment. Cependant, même si ces disilicates possèdent une alcalinité plus faible que les métasilicates, ils ne protègent toujours pas suffisamment le verre contre la corrosion.

Dans certaines compositions, on a remplacé les silicates par du tripolyphosphate de sodium, qui assure des fonctions équivalentes aux silicates et qui protège, en particulier, le verre contre les dépôts temporaires, particulièrement des dépôts de carbonate de calcium. Cependant, les phosphates présentent eux aussi l'inconvénient d'engendrer la corrosion du verre. En effet, du fait de leur pouvoir complexant du calcium, ils contribuent à la rupture superficielle du réseau verrier par passage du calcium en solution, ce qui se traduit par une corrosion du verre. De plus, les phosphates sont de moins en moins utilisés en détergence en raison des normes environnementales.

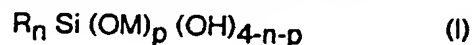
La Demanderesse a trouvé un agent alcalin pour compositions détergentes permettant de réduire la dégradation du verre et de la vaisselle qui peut survenir lors de lavages successifs dans une machine à laver la vaisselle.

Selon l'invention, il s'agit d'un agent alcalin protecteur du verre et de la vaisselle, caractérisé en ce qu'il est constitué d'au moins un polymère silicié à base d'un copolymère silicaté organominéral susceptible d'être obtenu par polymérisation par condensation

- d'au moins un silicate d'ammonium ou de métal alcalin (A) de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de l'ordre de 0,5 à 4, de préférence de l'ordre de 1,2 à 3,5, tout particulièrement de 1,2 à 3,3, le symbole M représentant un cation ammonium ou de préférence un métal alcalin

5 - et d'au moins un composé organique du silicium (B) choisi parmi

* les siliconates alcalins de formule (I)



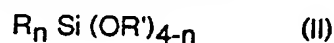
formule dans laquelle,

. R représente un groupe hydrocarboné, semblable ou différent, contenant de 1 à 20
10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 18 atomes de carbone, éventuellement halogéné et renfermant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes azote ou oxygène
. M représente un cation ammonium ou de préférence un métal alcalin

. $(n+p)$ est inférieur ou égal à 4, avec n pouvant aller de 1 à 3 et p supérieur ou égal à 1,

* les condensats des siliconates de formule (I), solubles dans ledit
15 silicate d'ammonium ou de métal alcalin (A) en solution aqueuse

* les alcoxysilanes de formule (II)



formule dans laquelle

. R et n ont la même définition que ci-dessus

20 . R' représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence méthyle ou éthyle,

les quantités respectives de silicate d'ammonium ou de métal alcalin (A) et de composé organique du silicium (B) correspondant à un rapport masse de Si issu du composé organique/ masse de Si total dans le polymère silicié de l'ordre de 0,0002 à moins de
25 0,05, de préférence de l'ordre de 0,002 à 0,02, et tout particulièrement de l'ordre de 0,003 à 0,006,

ledit polymère silicié présentant une perte au feu mesurée à 700°C de l'ordre de 15 à 30% en poids, de préférence de l'ordre de 18 à 28% en poids.

Parmi les silicates d'ammonium ou de métaux alcalins (A), on peut citer ceux
30 d'ammonium, de sodium, potassium, lithium, et tout particulièrement ceux de sodium.

Parmi les symboles R des différentes formules de composé organique du silicium (B), on peut mentionner les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés, tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle, hexyle, octyle, dodécyle, octadécyle ... ; les radicaux cycloalkyles, tels que cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle ... ; les radicaux aryles,
35 tels que phényle, naphthyle ... ; les radicaux arylalkyles ou alkylaryles, tels que tolyle, xylyle ... ; les radicaux alcényles, tels que vinyle, allyle ... ; les radicaux alkylèneamines, polyalkylèneamines (tel que diéthylènediamine ...), les radicaux oxyalkylènes, polyoxyalkylènes, oxyalkylèneamines, polyoxyalkylèneamines ...

Les symboles R préférés sont les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 8 atomes de carbone, et tout particulièrement méthyle.

- Parmi les composés organiques du silicium (B) pouvant être mis en oeuvre pour la
- 5 préparation du polymère silicié, on peut mentionner :
- . les méthylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $\text{CH}_3 \text{ Si (ONa)}_3$ ou $\text{CH}_3 \text{ Si (OK)}_3$, les propylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $\text{C}_3\text{H}_7 \text{ Si (ONa)}_3$ ou $\text{C}_3\text{H}_7 \text{ Si (OK)}_3$, les butylsiliconates de sodium ou de potassium de
 - 10 formule $\text{C}_4\text{H}_9 \text{ Si (ONa)}_3$ ou $\text{C}_4\text{H}_9 \text{ Si (OK)}_3$, les hexylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $\text{C}_6\text{H}_{13} \text{ Si (ONa)}_3$ ou $\text{C}_6\text{H}_{13} \text{ Si (OK)}_3$, les octylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $\text{C}_8\text{H}_{17} \text{ Si (ONa)}_3$ ou $\text{C}_8\text{H}_{17} \text{ Si (OK)}_3$, les diméthylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(\text{CH}_3)_2 \text{ Si (ONa)}_2$ ou $(\text{CH}_3)_2 \text{ Si (OK)}_2$, les méthylpropylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7) \text{ Si (ONa)}_2$ ou $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7) \text{ Si (OK)}_2$, les méthylbutylsiliconates de sodium
 - 15 ou de potassium de formule $(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9) \text{ Si (ONa)}_2$ ou $(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9) \text{ Si (OK)}_2$, les méthylhexylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13}) \text{ Si (ONa)}_2$ ou $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13}) \text{ Si (OK)}_2$, les méthyloctylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(\text{CH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{17}) \text{ Si (ONa)}_2$ ou $(\text{CH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{17}) \text{ Si (OK)}_2$...
 - leurs mélanges et leurs condensats ;
 - 20 . le méthyltriméthoxysilane de formule $\text{CH}_3 \text{ Si (OMe)}_3$, le méthyltriéthoxysilane de formule $\text{CH}_3 \text{ Si (OEt)}_3$, l'octyltriméthoxysilane de formule $\text{C}_8\text{H}_{17} \text{ Si (OMe)}_3$, l'octyltriéthoxysilane de formule $\text{C}_8\text{H}_{17} \text{ Si (OEt)}_3$, le diéthylènediaminetriéthoxysilane de formule $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si (OEt)}_3$...
 - . le diméthyltriméthoxysilane de formule $(\text{CH}_3)_2 \text{ Si (OMe)}_2$, le triméthylméthoxysilane de
 - 25 formule $(\text{CH}_3)_3 \text{ Si (OMe)}$, le diméthyltriéthoxysilane de formule $(\text{CH}_3)_2 \text{ Si (OEt)}_2$, le triméthyléthoxysilane de formule $(\text{CH}_3)_3 \text{ Si (OEt)}$...

Les siliconates de formule (I) préférentiels sont les méthylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $\text{CH}_3 \text{ Si (ONa)}_3$ ou $\text{CH}_3 \text{ Si (OK)}_3$.

- Les condensats des siliconates de formule (I), sont considérés comme solubles
- 30 dans ledit silicate d'ammonium ou de métal alcalin (A) en solution aqueuse, lorsque leur solubilité est d'au moins 50% en poids dans une solution aqueuse de silicate d'ammonium ou de métal alcalin (A) renfermant de l'ordre de 35 à 55% en poids de matière active.

- Parmi les condensats des siliconates de formule (I), on peut tout particulièrement citer
- 35 les solutions commerciales de méthylsiliconate de potassium renfermant de l'ordre de 40 à 50% en poids de matière active.

Les alcoxysilanes de formule (II) préférentiels sont le diméthyl diméthoxysilane, le triméthyl méthoxysilane, le diméthyl diéthoxysilane, le triméthyl éthoxysilane, et tout particulièrement le méthyl triméthoxysilane ou le méthyl triéthoxysilane.

- Ledit polymère silicié à base de copolymère silicaté organominéral constituant de
- 5 l'agent alcalin de l'invention, peut être obtenu par polymérisation d'une composition monomère constituée d'au moins un silicate de métal alcalin (A) et d'au moins un silicate alcalin de formule (I) ou d'au moins un de ses condensats ; cette opération de polymérisation peut être réalisée par mise en contact d'une solution aqueuse d'au moins
- 10 un silicate de métal alcalin (A) contenant de l'ordre de 35 à 55%, de préférence de l'ordre de 35 à 50% de son poids de matière active, avec au moins un silicate de formule (I), de préférence en solution aqueuse contenant de l'ordre de 40 à 50% de son poids de matière active, à une température de l'ordre de 20 à 80°C. Cette opération de polymérisation a une cinétique rapide ; elle dure généralement de l'ordre de 1 à 10 minutes.
- 15 La solution aqueuse obtenue est ensuite séchée à une température de l'ordre de 40 à 160°C, pendant une durée telle que le copolymère obtenu présente une perte au feu, mesurée à 700°C, de l'ordre de 15 à 30%, de préférence de l'ordre de 18 à 28% de sa masse. Cette opération de séchage peut être réalisée par tout moyen, par exemple en four tournant, par atomisation, en étuve, en mélangeur rapide, en sécheur "flash", en lit fluidisé ...
- 20 Si nécessaire, le solide obtenu peut ensuite être broyé selon les techniques connues, jusqu'à obtenir une poudre de granulométrie adaptée à la formulation détergente à laquelle il sera incorporé. Le diamètre moyen des particules peut être généralement de l'ordre de 150 à 600µm.
- 25 Ledit polymère silicié à base de copolymère silicaté organominéral, constituant de l'agent alcalin de l'invention, peut également être obtenu par polymérisation d'une composition monomère constituée d'au moins un silicate de métal alcalin (A) et d'au moins un alcoxysilane de formule (II) ; cette opération de polymérisation peut être réalisée par séchage d'un mélange d'une solution aqueuse du silicate de métal alcalin
- 30 (A) contenant de l'ordre de 30 à 55%, de préférence de l'ordre de 35 à 50% de son poids de matière active et d'au moins un alcoxysilane de formule (II) ; cette opération de séchage est réalisée à une température au moins égale à celle du point d'ébullition de l'alcool formé ; une température de l'ordre de 40 à 160°C convient généralement ; cette opération est effectuée pendant une durée telle que le copolymère obtenu présente une
- 35 perte au feu, mesurée à 700°C, de l'ordre de 15 à 30%, de préférence de l'ordre de 18 à 28% de sa masse.

Cette opération de séchage peut être réalisée par tout moyen, par exemple en four tournant, par atomisation, en étuve, en mélangeur rapide, en sécheur "flash", en lit fluidisé ...

- 5 Cette opération de polymérisation peut être accélérée en modifiant le pH du milieu, par ajout d'un acide, tout en ayant soin de maintenir la solubilité du copolymère silicaté organominéral dans le milieu.

- 10 Si nécessaire, le solide obtenu peut ensuite être broyé jusqu'à obtenir une poudre, rapidement et majoritairement soluble dans l'eau, de granulométrie adaptée à la formulation détergente à laquelle elle sera incorporée. Le diamètre moyen des particules peut être généralement de l'ordre de 150 à 600µm.

La présente invention a également pour objet l'utilisation de l'agent alcalin contenant au moins un polymère silicié à base de copolymère silicaté organominéral ci-dessus décrit, dans les compositions détergentes, notamment pour le lavage du verre et de la vaisselle en lave-vaisselle.

- 15 Ledit polymère silicié à base d'un copolymère silicaté organominéral peut être utilisé en quantité de l'ordre de 5 à 40%, de préférence de l'ordre de 10 à 40% du poids desdites compositions détergentes. Il peut être mis en lieu et place des silicates de métaux alcalins comme agent alcalin et complexant dans les formulations détergentes pour le lavage en machine à laver la vaisselle.

- 20 La présente invention a également pour objet les compositions détergentes protectrices du verre et de la vaisselle, caractérisées en ce qu'elles contiennent au moins un polymère silicié à base d'un copolymère silicaté organominéral susceptible d'être obtenu par polymérisation par condensation

- 25 - d'au moins un silicate d'ammonium ou de métal alcalin (A) de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de l'ordre de 0,5 à 4, de préférence de l'ordre de 1,2 à 3,5, tout particulièrement de 1,2 à 3,3, le symbole M représentant un cation ammonium ou de préférence un métal alcalin

- et d'au moins un composé organique du silicium (B) choisi parmi

* les siliconates alcalins de formule (I)

- 30
$$\text{R}_n \text{Si} (\text{OM})_p (\text{OH})_{4-n-p} \quad (\text{I})$$

formule dans laquelle,

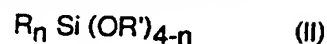
. R représente un groupe hydrocarboné, semblable ou différent, contenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 18 atomes de carbone, éventuellement halogéné et renfermant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes azote ou oxygène

- 35 . M représente un cation ammonium ou de préférence un métal alcalin

. (n+p) est inférieur ou égal à 4, avec n pouvant aller de 1 à 3 et p supérieur ou égal à 1,

* les condensats des siliconates de formule (I), solubles dans ledit silicate d'ammonium ou de métal alcalin (A) en solution aqueuse

* les alcoxysilanes de formule (II)



formule dans laquelle

. R et n ont la même définition que ci-dessus

5 . R' représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence méthyle ou éthyle,

les quantités respectives de silicate d'ammonium ou de métal alcalin (A) et de composé organique du silicium (B) correspondant à un rapport masse de Si issu du composé organique/ masse de Si total dans le polymère silicié de l'ordre de 0,0002 à moins de 10 0,05, de préférence de l'ordre de 0,002 à 0,02, et tout particulièrement de l'ordre de 0,003 à 0,006,

ledit polymère silicié présentant une perte au feu mesurée à 700°C de l'ordre de 15 à 30% en poids, de préférence de l'ordre de 18 à 28% en poids.

Des exemples de constituants (A) et (B) dont peut dériver ledit polymère silicié à 15 base de copolymère silicaté organominéral, ainsi que le mode de préparation dudit polymère silicié ont déjà été mentionnés ci-dessus.

Les compositions détergentes faisant l'objet de l'invention peuvent contenir de l'ordre de 5 à 40%, de préférence de l'ordre de 10 à 40% de leur poids dudit ou desdits polymères siliciés exprimé en matières sèches.

20 A côté dudit ou desdits polymères siliciés à base de copolymères silicatés organominéraux peuvent être présents, dans lesdites compositions détergentes, les additifs usuels entrant dans la composition des formulations détergentes pour le lavage en machine à laver la vaisselle.

On peut citer notamment

25 - les agents tensio-actifs en quantité pouvant aller de 0,5 à 10 %, de préférence de l'ordre de 1 à 5 %, du poids de ladite composition exprimé en matière sèche ; parmi ceux-ci on peut citer :

30 . les agents tensio-actifs anioniques du type savons de métaux alcalins (sels alcalins d'acides gras en C₈ - C₂₄), sulfonates alcalins (alcoylbenzène sulfonates en C₈ - C₁₃, alcoylsulfonates en C₁₂ - C₁₆), alcools gras en C₆ - C₁₆ oxyéthylénés et sulfatés, alkylphénols en C₈ - C₁₃ oxyéthylénés et sulfatés, les sulfosuccinates alcalins (alcoylsulfosuccinates en C₁₂ - C₁₆)...

35 . les agents tensio-actifs non ioniques du type alcoylphénols en C₆ - C₁₂ polyoxyéthylénés, alcools aliphatiques en C₈ - C₂₂ oxyéthylénés, les copolymères bloc oxyde d'éthylène - oxyde de propylène, les amides carboxyliques éventuellement polyoxyéthylénés ...,

. les agents tensio-actifs amphotères du type alcoyldiméthyl - bétaines

- des "builders" (agents améliorant les propriétés de surface des tensio-actifs) du type:

- 5 . phosphonates organiques du type de ceux de la gamme DEQUEST® de MONSANTO à raison d'au moins 15 % du poids total de formulation exprimé en matière sèche,
- . phosphates à raison d'au moins 25 % du poids total de formulation exprimé en matière sèche,
- . acide nitriloacétique jusqu'à environ 10 % du poids total de formulation exprimé en matière sèche,
- 10 . acide citrique, acide gluconique ou acide tartrique ou leurs sels jusqu'à environ 50 % du poids total de formulation exprimé en matière sèche,
- des agents de blanchiment du type perborates, percarbonates associés ou non au N, N, N', N'-tétraacétyléthylènediamine (TAED) ou des produits chlorés du type des chloroisocyanurates jusqu'à environ 30 % du poids total de ladite composition
- 15 détergente exprimé en matière sèche,
- des agents anti-incrustation, anti-voile ou anti-tâche du type copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maléique ou des homopolymères d'acide acrylique en quantité pouvant aller jusqu'à 10 % environ du poids total de ladite composition détergente exprimé en matière sèche,
- 20 - des charges du type sulfate de sodium pour les détergents en poudre en quantité pouvant aller jusqu'à 50 % du poids total de ladite composition exprimé en matière sèche.

La présente invention a en outre pour objet un procédé de nettoyage du verre et de la vaisselle en lave-vaisselle, à l'aide d'une composition détergente comprenant de

25 l'ordre de 5 à 40%, de préférence de l'ordre de 10 à 40% de son poids dudit agent alcalin contenant au moins un polymère silicié à base d'un copolymère silicaté organominéral ci-dessus décrit.

Les différents additifs pouvant être présents à côté dudit agent alcalin ont déjà été mentionnés ci-dessus.

30

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

Description du test corrosion du verre

Ce test simplifié de corrosion du verre reproduit certaines conditions de lavage des

35 machines lave-vaisselle, en particulier des cycles de trempage, rinçage et séchage.

Le verre utilisé est constitué de lames de microscopie de dimension 2,5 X 7,5 cm. Ce verre possède la composition chimique en poids suivante :

Si : 21-43%

Ca : 2,8-5,8%

Mg : 1,6-3,4%

Na : 6,8-14,2%

5 Al : 0,3-0,7%

La lame est immergée à moitié et légèrement inclinée dans 80 ml de solution aqueuse de lavage, à température ambiante, contenant 5 g/l, exprimé en sec, de produit dissous dont on veut tester l'effet plus ou moins corrosif.

10 Si le produit est initialement solide, la lame n'est introduite dans la solution que lorsque le produit est entièrement dissous.

Le récipient contenant la lame à demi immergée est alors fermé, puis placé dans une étuve à 60°C pendant 3 semaines. Trois fois par semaine, la lame est sortie du récipient, rincée abondamment à l'eau permutée, puis essuyée avec du papier et replongée dans la solution dont le volume a été rajusté au cas où une évaporation se
15 serait produite.

A la fin des trois semaines, la lame est pesée après refroidissement à température ambiante et la variation de masse est calculée. La lame est observée et on note la présence ou non des formes de corrosion suivantes : irisation, voile, stries ou dépoli.

20 Enfin, le pH des solutions est mesuré à température ambiante avant l'immersion de la lame et en fin d'expérience.

Exemple 1 comparatif

On prépare trois solutions aqueuses à 5 g/l en produit sec, des disilicates de sodium suivants:

- 25 - produit 1. disilicate en solution aqueuse de rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,1$ contenant 55% d'eau en poids
- produit 2. disilicate atomisé à 20% d'eau en poids
- produit 3. disilicate séché en étuve à 80°C en couche mince de 5 mm, contenant 27% d'eau en poids.

30 On réalise le test corrosion de verre décrit ci-dessus, les résultats sont les suivants:

Produit	pH initial	pH final	Δ masse	Observations
1	11,6	11,3	-2,1 mg	voile opaque
2	11,5	11,3	-1,6 mg	voile opaque, irisations
3	11,6	11,3	-1,8 mg	léger voile, irisations

On constate que le verre a subi une corrosion nettement visible à l'oeil nu, ainsi qu'une perte en masse.

Exemple 2 comparatif

On mélange :

- 5 - 95 parties en poids exprimées en sec d'une solution de silicate de sodium à 44,7% d'extrait sec, de rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 2

 - et 5 parties en poids exprimées en sec d'une solution de méthylsiliconate de potassium à 45,1% d'extrait sec, commercialisée par RHONE-POULENC sous le nom RHODORSIL 51T®

- 10 La copolymérisation se fait spontanément.

Après homogénéisation de la solution, on réalise l'évaporation partielle de l'eau du mélange réactionnel, par séchage en étuve à 105°C pendant 48 heures. La perte au feu à 700°C du produit est de 18,3%.

- 15 Le solide obtenu appelé produit 4, est broyé en particules de diamètre moyen de l'ordre de 200µm.

Une solution aqueuse contenant 5g/l desdites particules est soumise au test de corrosion du verre ci-dessus décrit.

Les résultats sont les suivants :

Produit	pH initial	pH final	Δ masse	Observations
4	11,6	11,4	-3.8 mg	voile

20

Exemple 3

On mélange :

- 25 - 99 parties en poids exprimées en sec d'une solution de silicate de sodium à 44,7% d'extrait sec, de rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 2

 - et 1 partie en poids exprimées en sec d'une solution de méthylsiliconate de potassium à 45,1% d'extrait sec, commercialisée par RHONE-POULENC sous le nom RHODORSIL 51T®

La copolymérisation se fait spontanément.

- 30 Après homogénéisation de la solution, on réalise l'évaporation partielle de l'eau du mélange réactionnel, par séchage en étuve à 105°C pendant 48 heures. La perte au feu à 700°C du produit est de 24,5%.

Le solide obtenu appelé produit 5, est broyé en particules de diamètre moyen de l'ordre de 200µm.

- 35 Une solution aqueuse contenant 5g/l desdites particules est soumise au test de corrosion du verre ci-dessus décrit.

Les résultats sont les suivants :

Produit	pH initial	pH final	Δ masse	Observations
5	11,4	11,1	0 mg	pas de corrosion visible

- 5 On constate que le produit 4 de l'exemple 2 contenant une quantité relativement élevée de silicium d'origine organique ne protège pas sensiblement le verre de la corrosion, tandis que le produit 5 de l'exemple 3 ne contenant qu'une faible quantité de silicium d'origine organique protège complètement le verre de la corrosion.

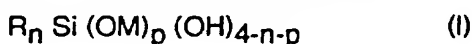
REVENDICATIONS

1) Agent alcalin protecteur du verre et de la vaisselle, caractérisé en ce qu'il est constitué d'au moins un polymère silicié à base d'un copolymère silicaté organominéral susceptible d'être obtenu par polymérisation par condensation

- d'au moins un silicate d'ammonium ou de métal alcalin (A) de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de l'ordre de 0,5 à 4, de préférence de l'ordre de 1,2 à 3,5, le symbole M représentant un cation ammonium ou de préférence un métal alcalin

- et d'au moins un composé organique du silicium (B) choisi parmi

* les siliconates alcalins de formule (I)



formule dans laquelle,

. R représente un groupe hydrocarboné, semblable ou différent, contenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 18 atomes de carbone, éventuellement

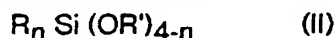
halogéné et renfermant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes azote ou oxygène

. M représente un cation ammonium ou de préférence un métal alcalin

. $(n+p)$ est inférieur ou égal à 4, avec n pouvant aller de 1 à 3 et p supérieur ou égal à 1,

* les condensats des siliconates de formule (I), solubles dans ledit silicate d'ammonium ou de métal alcalin (A) en solution aqueuse

* les alcoxysilanes de formule (II)



formule dans laquelle

. R et n ont la même définition que ci-dessus

. R' représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence méthyle ou éthyle,

les quantités respectives de silicate d'ammonium ou de métal alcalin (A) et de composé organique du silicium (B) correspondant à un rapport masse de Si issu du composé organique/ masse de Si total dans le polymère silicié de l'ordre de 0,0002 à moins de 0,05, de préférence de l'ordre de 0,002 à 0,02, et tout particulièrement de l'ordre de 0,003 à 0,006,

ledit polymère silicié présentant une perte au feu mesurée à 700°C de l'ordre de 15 à 30% en poids, de préférence de l'ordre de 18 à 28% en poids.

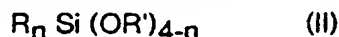
2) Agent alcalin selon la revendication 1), caractérisé en ce que ledit silicate de métal alcalin (A) est un silicate de sodium.

3) Agent alcalin selon la revendication 1) ou 2), caractérisé en ce que ledit composé organique du silicium (B) est choisi parmi

- . les méthylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $\text{CH}_3 \text{ Si (ONa)}_3$ ou $\text{CH}_3 \text{ Si (OK)}_3$, les propylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $\text{C}_3\text{H}_7 \text{ Si (ONa)}_3$ ou $\text{C}_3\text{H}_7 \text{ Si (OK)}_3$, les butylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $\text{C}_4\text{H}_9 \text{ Si (ONa)}_3$ ou $\text{C}_4\text{H}_9 \text{ Si (OK)}_3$, les hexylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $\text{C}_6\text{H}_{13} \text{ Si (ONa)}_3$ ou $\text{C}_6\text{H}_{13} \text{ Si (OK)}_3$, les octylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $\text{C}_8\text{H}_{17} \text{ Si (ONa)}_3$ ou $\text{C}_8\text{H}_{17} \text{ Si (OK)}_3$, les diméthylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(\text{CH}_3)_2 \text{ Si (ONa)}_2$ ou $(\text{CH}_3)_2 \text{ Si (OK)}_2$, les méthylpropylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7) \text{ Si (ONa)}_2$ ou $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7) \text{ Si (OK)}_2$, les méthylbutylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9) \text{ Si (ONa)}_2$ ou $(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9) \text{ Si (OK)}_2$, les méthylhexylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13}) \text{ Si (ONa)}_2$ ou $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13}) \text{ Si (OK)}_2$, les méthyloctylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(\text{CH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{17}) \text{ Si (ONa)}_2$ ou $(\text{CH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{17}) \text{ Si (OK)}_2$ leurs mélanges et leurs condensats ;
- 15 . le méthyltriméthoxysilane de formule $\text{CH}_3 \text{ Si (OMe)}_3$, le méthyltriéthoxysilane de formule $\text{CH}_3 \text{ Si (OEt)}_3$, l'octyltriméthoxysilane de formule $\text{C}_8\text{H}_{17} \text{ Si (OMe)}_3$, l'octyltriéthoxysilane de formule $\text{C}_8\text{H}_{17} \text{ Si (OEt)}_3$, le diéthylènediaminetriéthoxysilane de formule $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si (OEt)}_3$
- 20 . le diméthyldiméthoxysilane de formule $(\text{CH}_3)_2 \text{ Si (OMe)}_2$, le triméthylméthoxysilane de formule $(\text{CH}_3)_3 \text{ Si (OMe)}$, le diméthyldiéthoxysilane de formule $(\text{CH}_3)_2 \text{ Si (OEt)}_2$, le triméthyléthoxysilane de formule $(\text{CH}_3)_3 \text{ Si (OEt)}$.
- 25 4) Utilisation comme agent alcalin protecteur du verre et de la vaisselle dans les compositions détergentes, notamment pour le lavage en lave-vaisselle, d'un polymère silicié à base d'un copolymère silicaté organominéral susceptible d'être obtenu par polymérisation par condensation
- d'au moins un silicate d'ammonium ou de métal alcalin (A) de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de l'ordre de 0,5 à 4, de préférence de l'ordre de 1,2 à 3,5, le symbole M représentant un cation ammonium ou de préférence un métal alcalin
- 30 - et d'au moins un composé organique du silicium (B) choisi parmi
- * les siliconates alcalins de formule (I)
- $$\text{R}_n \text{ Si (OM)}_p \text{ (OH)}_{4-n-p} \quad (\text{I})$$
- formule dans laquelle,
- . R représente un groupe hydrocarboné, semblable ou différent, contenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 18 atomes de carbone, éventuellement halogéné et renfermant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes azote ou oxygène
- 35 . M représente un cation ammonium ou de préférence un métal alcalin
- . $(n+p)$ est inférieur ou égal à 4, avec n pouvant aller de 1 à 3 et p supérieur ou égal à 1,

* les condensats des siliconates de formule (I), solubles dans ledit silicate d'ammonium ou de métal alcalin (A) en solution aqueuse

* les alcoxysilanes de formule (II)



5 formule dans laquelle

. R et n ont la même définition que ci-dessus

. R' représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence méthyle ou éthyle,

les quantités respectives de silicate d'ammonium ou de métal alcalin (A) et de composé organique du silicium (B) correspondant à un rapport masse de Si issu du composé organique/ masse de Si total dans le polymère silicié de l'ordre de 0,0002 à moins de 0,05, de préférence de l'ordre de 0,002 à 0,02, et tout particulièrement de l'ordre de 0,003 à 0,006,

ledit polymère silicié présentant une perte au feu mesurée à 700°C de l'ordre de 15 à 30% en poids, de préférence de l'ordre de 18 à 28% en poids.

5) Utilisation selon la revendication 4), caractérisée en ce que ledit silicate de métal alcalin (A) est un silicate de sodium.

20 6) Utilisation selon la revendication 1) ou 2), caractérisée en ce que ledit composé organique du silicium (B) est choisi parmi

. les méthylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $\text{CH}_3 \text{ Si (ONa)}_3$ ou $\text{CH}_3 \text{ Si (OK)}_3$, les propylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $\text{C}_3\text{H}_7 \text{ Si (ONa)}_3$ ou $\text{C}_3\text{H}_7 \text{ Si (OK)}_3$, les butylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $\text{C}_4\text{H}_9 \text{ Si (ONa)}_3$ ou $\text{C}_4\text{H}_9 \text{ Si (OK)}_3$, les hexylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $\text{C}_6\text{H}_{13} \text{ Si (ONa)}_3$ ou $\text{C}_6\text{H}_{13} \text{ Si (OK)}_3$, les octylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $\text{C}_8\text{H}_{17} \text{ Si (ONa)}_3$ ou $\text{C}_8\text{H}_{17} \text{ Si (OK)}_3$, les diméthylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(\text{CH}_3)_2 \text{ Si (ONa)}_2$ ou $(\text{CH}_3)_2 \text{ Si (OK)}_2$, les méthylpropylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7) \text{ Si (ONa)}_2$ ou $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7) \text{ Si (OK)}_2$, les méthylbutylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9) \text{ Si (ONa)}_2$ ou $(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9) \text{ Si (OK)}_2$, les méthylhexylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13}) \text{ Si (ONa)}_2$ ou $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13}) \text{ Si (OK)}_2$, les méthyloctylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(\text{CH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{17}) \text{ Si (ONa)}_2$ ou $(\text{CH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{17}) \text{ Si (OK)}_2$

35 leurs mélanges et leurs condensats ;

. le méthyltriméthoxysilane de formule $\text{CH}_3 \text{ Si (OMe)}_3$, le méthyltriéthoxysilane de formule $\text{CH}_3 \text{ Si (OEt)}_3$, l'octyltriméthoxysilane de formule $\text{C}_8\text{H}_{17} \text{ Si (OMe)}_3$,

l'octyltriéthoxysilane de formule $C_8H_{17}Si(OEt)_3$, le diéthylènediaminetriéthoxysilane de formule $H_2N-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-Si(OEt)_3$, le diméthylméthoxysilane de formule $(CH_3)_2Si(OMe)_2$, le triméthylméthoxysilane de formule $(CH_3)_3Si(OMe)$, le diméthyl-diéthoxysilane de formule $(CH_3)_2Si(OEt)_2$, le triméthyléthoxysilane de formule $(CH_3)_3Si(OEt)$,
 5 du polymère silicié constituant de l'agent alcalin faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 3).

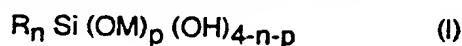
7) Utilisation selon l'un quelconque des revendications 4) à 6), caractérisée en ce
 10 que ledit polymère silicié est mis en oeuvre à raison de l'ordre de 5 à 40%, de préférence de l'ordre de 10 à 40% du poids desdites compositions détergentes.

8) Composition détergente protectrice du verre et de la vaisselle, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un polymère silicié à base d'un copolymère silicaté organominéral susceptible d'être obtenu par polymérisation par condensation
 15

- d'au moins un silicate d'ammonium ou de métal alcalin (A) de rapport molaire SiO_2/M_2O de l'ordre de 0,5 à 4, de préférence de l'ordre de 1,2 à 3,5, le symbole M représentant un cation ammonium ou de préférence un métal alcalin

- et d'au moins un composé organique du silicium (B) choisi parmi

20 * les siliconates alcalins de formule (I)



formule dans laquelle,

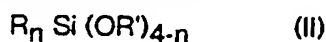
. R représente un groupe hydrocarboné, semblable ou différent, contenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 18 atomes de carbone, éventuellement
 25 halogéné et renfermant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes azote ou oxygène

. M représente un cation ammonium ou de préférence un métal alcalin

. $(n+p)$ est inférieur ou égal à 4, avec n pouvant aller de 1 à 3 et p supérieur ou égal à 1,

* les condensats des siliconates de formule (I), solubles dans ledit silicate d'ammonium ou de métal alcalin (A) en solution aqueuse

30 * les alcoxysilanes de formule (II)



formule dans laquelle

. R et n ont la même définition que ci-dessus

. R' représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de
 35 carbone, de préférence méthyle ou éthyle,

les quantités respectives de silicate d'ammonium ou de métal alcalin (A) et de composé organique du silicium (B) correspondant à un rapport masse de Si issu du composé organique/ masse de Si total dans le polymère silicié de l'ordre de 0,0002 à moins de

0,05 , de préférence de l'ordre de 0,002 à 0,02 , et tout particulièrement de l'ordre de 0,003 à 0,006,

ledit polymère silicié présentant une perte au feu mesurée à 700°C de l'ordre de 15 à 30% en poids, de préférence de l'ordre de 18 à 28% en poids.

5

9) Composition détergente selon la revendication 8), caractérisée en ce que ledit silicate de métal alcalin (A) est un silicate de sodium.

- 10) Composition détergente selon la revendication 8) ou 9), caractérisée en ce
- 10 que ledit composé organique du silicium (B) est choisi parmi
- . les méthylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $\text{CH}_3 \text{ Si (ONa)}_3$ ou $\text{CH}_3 \text{ Si (OK)}_3$, les propylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $\text{C}_3\text{H}_7 \text{ Si (ONa)}_3$ ou $\text{C}_3\text{H}_7 \text{ Si (OK)}_3$, les butylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $\text{C}_4\text{H}_9 \text{ Si (ONa)}_3$ ou $\text{C}_4\text{H}_9 \text{ Si (OK)}_3$, les hexylsiliconates de sodium ou de
 - 15 potassium de formule $\text{C}_6\text{H}_{13} \text{ Si (ONa)}_3$ ou $\text{C}_6\text{H}_{13} \text{ Si (OK)}_3$, les octylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $\text{C}_8\text{H}_{17} \text{ Si (ONa)}_3$ ou $\text{C}_8\text{H}_{17} \text{ Si (OK)}_3$, les diméthylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(\text{CH}_3)_2 \text{ Si (ONa)}_2$ ou $(\text{CH}_3)_2 \text{ Si (OK)}_2$, les méthylpropylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7) \text{ Si (ONa)}_2$ ou $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7) \text{ Si (OK)}_2$, les méthylbutylsiliconates de sodium
 - 20 ou de potassium de formule $(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9) \text{ Si (ONa)}_2$ ou $(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9) \text{ Si (OK)}_2$, les méthylhexylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13}) \text{ Si (ONa)}_2$ ou $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13}) \text{ Si (OK)}_2$, les méthyloctylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(\text{CH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{17}) \text{ Si (ONa)}_2$ ou $(\text{CH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{17}) \text{ Si (OK)}_2$
 - leurs mélanges et leurs condensats ;
 - 25 . le méthyltriméthoxysilane de formule $\text{CH}_3 \text{ Si (OMe)}_3$, le méthyltriéthoxysilane de formule $\text{CH}_3 \text{ Si (OEt)}_3$, l'octyltriméthoxysilane de formule $\text{C}_8\text{H}_{17} \text{ Si (OMe)}_3$, l'octyltriéthoxysilane de formule $\text{C}_8\text{H}_{17} \text{ Si (OEt)}_3$, le diéthylènediaminetriéthoxysilane de formule $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si (OEt)}_3$
 - . le diméthyldiméthoxysilane de formule $(\text{CH}_3)_2 \text{ Si (OMe)}_2$, le triméthylméthoxysilane de
 - 30 formule $(\text{CH}_3)_3 \text{ Si (OMe)}$, le diméthyldiéthoxysilane de formule $(\text{CH}_3)_2 \text{ Si (OEt)}_2$, le triméthyléthoxysilane de formule $(\text{CH}_3)_3 \text{ Si (OEt)}$.

- 11) Composition détergente selon l'un quelconque des revendications 8) à 10), caractérisée en ce qu'elle renferme de l'ordre de 5 à 40%, de préférence de l'ordre de
- 35 10 à 40% de son poids dudit polymère silicié.

12) Composition détergente selon l'une quelconque des revendications 8) à 11), caractérisée en ce qu'elle renferme en outre au moins un additif choisi parmi les agents

tensio-actifs, les "builders" (agents améliorant les propriétés de surface des tensio-actifs), les agents de blanchiment, les agents anti-incrustation, les charges.

- 5 13) Procédé de nettoyage du verre et de la vaisselle en lave-vaisselle, à l'aide d'une composition détergente comprenant de l'ordre de 5 à 40%, de préférence de l'ordre de 10 à 40% de son poids dudit agent alcalin faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 3).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 95/01583

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D3/08 C11D3/16 C11D3/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO,A,95 35338 (RHONE POULENC CHIMIE ;AUBAY ERIC (FR); CUIF JEAN PIERRE (FR); JOUB) 28 December 1995 see page 10, line 28 see page 11 - page 15 see examples 21,25 see claims 1-3,21,22 ---	1-3,8-13
A	US,A,3 337 496 (A.N.PINES ET AL.) 22 August 1967 see column 1, line 9-14 see column 6, line 6-12 see claim 1 ---	1,2
A	US,A,4 344 860 (PLUEDDEMANN EDWIN P) 17 August 1982 see claims ---	1,4,8
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 March 1996

Date of mailing of the international search report

04.04.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Pelli Wablat, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter- national Application No
PCT/FR 95/01583

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 156 380 (DOW CORNING) 2 October 1985 see the whole document	1-13
A	EP,A,0 431 820 (DOW CORNING) 12 June 1991 see claim	1,4,8
A	EP,A,0 437 988 (RHONE POULENC CHIMIE) 24 July 1991 see page 4, line 34-58 see page 5, line 1-34 see claims 1,13	1,4,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 95/01583

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9535338	28-12-95	FR-A- 2721317	22-12-95
		FR-A- 2721318	22-12-95
		AU-B- 2796595	15-01-96

US-A-3337496	22-08-67	FR-A- 1324490	12-07-63
		US-A- 3341469	12-09-67

US-A-4344860	17-08-82	CA-A- 1173228	28-08-84
		DE-A- 3208284	18-11-82
		FR-A,B 2502646	01-10-82
		GB-A,B 2097808	10-11-82
		JP-C- 1620272	30-09-91
		JP-B- 2047557	22-10-90
		JP-A- 60221587	06-11-85
		JP-B- 1035776	27-07-89
		JP-C- 1550964	23-03-90
		JP-A- 57175723	28-10-82
		US-E- RE32250	23-09-86

EP-A-0156380	02-10-85	US-A- 4549979	29-10-85
		CA-A- 1235352	19-04-88
		JP-C- 1652207	30-03-92
		JP-B- 3017880	11-03-91
		JP-A- 60219300	01-11-85

EP-A-0431820	12-06-91	US-A- 5035827	30-07-91
		CA-A- 2030651	06-06-91
		JP-A- 4363396	16-12-92

EP-A-0437988	24-07-91	FR-A- 2655658	14-06-91

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den Internationale No
PCT/FR 95/01583

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C11D3/08 C11D3/16 C11D3/37

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C11D C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
E	WO,A,95 35338 (RHONE POULENC CHIMIE ;AUBAY ERIC (FR); CUIF JEAN PIERRE (FR); JOUB) 28 Décembre 1995 voir page 10, ligne 28 voir page 11 - page 15 voir exemples 21,25 voir revendications 1-3,21,22	1-3,8-13
A	US,A,3 337 496 (A.N.PINES ET AL.) 22 Août 1967 voir colonne 1, ligne 9-14 voir colonne 6, ligne 6-12 voir revendication 1	1,2
A	US,A,4 344 860 (PLUEDDEMANN EDWIN P) 17 Août 1982 voir revendications	1,4,8
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 Mars 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04-04-1996

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Pelli Wablat, B

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dern Internationale No
PCT/FR 95/01583

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Categorie	Identification des documents cites, avec, le cas echeant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 156 380 (DOW CORNING) 2 Octobre 1985 voir le document en entier ---	1-13
A	EP,A,0 431 820 (DOW CORNING) 12 Juin 1991 voir revendication ---	1,4,8
A	EP,A,0 437 988 (RHONE POULENC CHIMIE) 24 Juillet 1991 voir page 4, ligne 34-58 voir page 5, ligne 1-34 voir revendications 1,13 -----	1,4,8

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No
PCT/FR 95/01583

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO-A-9535338	28-12-95	FR-A- 2721317 FR-A- 2721318 AU-B- 2796595	22-12-95 22-12-95 15-01-96
US-A-3337496	22-08-67	FR-A- 1324490 US-A- 3341469	12-07-63 12-09-67
US-A-4344860	17-08-82	CA-A- 1173228 DE-A- 3208284 FR-A,B 2502646 GB-A,B 2097808 JP-C- 1620272 JP-B- 2047557 JP-A- 60221587 JP-B- 1035776 JP-C- 1550964 JP-A- 57175723 US-E- RE32250	28-08-84 18-11-82 01-10-82 10-11-82 30-09-91 22-10-90 06-11-85 27-07-89 23-03-90 28-10-82 23-09-86
EP-A-0156380	02-10-85	US-A- 4549979 CA-A- 1235352 JP-C- 1652207 JP-B- 3017880 JP-A- 60219300	29-10-85 19-04-88 30-03-92 11-03-91 01-11-85
EP-A-0431820	12-06-91	US-A- 5035827 CA-A- 2030651 JP-A- 4363396	30-07-91 06-06-91 16-12-92
EP-A-0437988	24-07-91	FR-A- 2655658	14-06-91